

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-214611
(43)Date of publication of application : 11.08.1998

(51)Int.Cl. H01M 2/16
H01M 6/16
H01M 10/04
H01M 10/40

(21)Application number : 09-015760 (71)Applicant : NITTO DENKO CORP
(22)Date of filing : 29.01.1997 (72)Inventor : UETANI YOSHIHIRO
OTANI AKIRA

(54) BATTERY SEPARATOR AND MANUFACTURE OF LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a battery separator made of a porous film in which electrolyte quickly permeates all over, and allow no occurrence of a phenomenon deteriorating battery performance in a battery can.

SOLUTION: A polyolefine porous film is soaked on a solution prepared by dissolving ethylene carbonate in dimethyl carbonate so as to be impregnated with the solution inside microprobes under a reduced pressure. Thereafter, the porous film is extracted from the solution, and is left under the reduced pressure so as to volatilize the dimethyl carbonate. Thereby, ethylene carbonate deposits in the microprobes. In a battery separator obtained this way the ethylene carbonate in the microprobes displays excellent affinity with an organic electrolyte, and the electrolyte permeates into the entire separator quickly in a filling process of the organic electrolyte in the a battery can so that a time required for such filling process can be shortened.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-214611

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51)Int.Cl.⁶
H 01 M 2/16
6/16
10/04
10/40

識別記号

F I
H 01 M 2/16
6/16
10/04
10/40

P
D
W
Z

審査請求 未請求 請求項の数3 O.L (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平9-15760

(22)出願日 平成9年(1997)1月29日

(71)出願人 000003964

日東電工株式会社
大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72)発明者 植谷 延裕

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(72)発明者 大谷 彰

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東
電工株式会社内

(74)代理人 弁理士 池内 寛幸 (外1名)

(54)【発明の名称】 電池用セパレータ及びリチウム電池の製造方法

(57)【要約】

【課題】 電解液が全体に速やかに浸透し、かつ電池缶内にて電池性能を劣化させる現象を引き起こさない多孔質フィルムからなる電池用セパレータを提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン系多孔質フィルムをエチレンカーボネットをジメチルカーボネットに溶解させた溶液に浸漬し、減圧下にて微細孔内部にまで溶液を含浸させた後、溶液中から多孔質フィルムを取り出し、これを減圧下に放置してジメチルカーボネットを揮発させる。これにより、エチレンカーボネットが微細孔内に固体状で析出する。かくして得られた電池用セパレータは、微細孔内のエチレンカーボネットが有機系電解液に対して良好な親和性を示し、有機系電解液の電池缶内への注入工程においてセパレータ全体に解液が速やかに浸透することとなり、かかる注入工程に要する時間を短縮できる。

トダウン特性（以下SD特性と称す）と呼んでおり、リチウム電池用のセパレータにとって特に重要な特性になっている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】リチウム電池では、その構成材料である金属リチウムやリチウムイオンが水と激しく反応するため、電解液として非水系の有機電解液が用いられる。従って、リチウム電池用のセパレータとしては、前記のようなSD特性と耐有機溶剤性とを兼ね備えたものが好ましく、ポリエチレン（以下PEと称す）、ポリプロピレン（以下PPと称す）等のポリオレフィンを構成材料にした多孔質フィルムが広く使用されている。ところで、リチウム電池は、通常、シート状の正極材と負極材の間にセパレータを介在させた積層体や、この積層体を更に重ね合わせたもの、または前記積層体を円筒状に捲回したものを電池本体として電池缶に挿入し、その中に電解液を注入して作製する。この際、電池本体が前記のような電極材とセパレータの積層体または該積層体を捲回した捲回体であるので、セパレータへ電解液が到達しにくく、しかも、ポリオレフィン多孔質フィルムが疎水性であることから電解液との濡れ性が悪く、セパレータ内部の微細孔に電解液が入り込みにくい。電池缶内でセパレータに電解液で濡れていない部分があると、そこは電池反応に利用することができないため、電池性能が低下してしまう。このため、電解液の注入工程では、長時間をかけてセパレータ全体に電解液が浸透するよう注入作業を行っており、これがリチウム電池の製造時間を長大化させる原因になっていた。

【0006】このような問題点を解消するために、特開

30 平1-186752号公報、特開昭59-24732号公報等では、多孔性ポリオレフィンフィルムの微細孔内表面を界面活性剤で被覆することにより親水化する方法が提案されている。しかしながら、この方法では電池の電解液中に界面活性剤が溶出して電池性能を低下させる恐れがある。また、特開平8-96788号公報では、セパレータの表面に電解液との親和性の高い化学構造を有するポリマーからなるコーティング膜を有する多孔性膜セパレータが提案されているが、かかる多孔性膜セパレータを用いると、前記ポリマーのコーティング部分の容量によって、電池の容量エネルギー密度が小さくなってしまうという欠点があり、また、微細孔内表面を被覆するポリマーがセパレータの溶融による微細孔の閉塞を阻害して安定したSD特性が得られなくなってしまうという欠点がある。

【0007】本発明は前記のような事情に鑑みてなされたものであり、多孔質フィルムからなる電池用セパレータであって、電解液が全体に速やかに浸透し、かつ、電池缶内においても電池性能を劣化させるような現象を起こすことのない電池用セパレータを提供することを目的

50 とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質フィルムの微細孔内にエチレンカーボネートを存在させてなる電池用セパレータ。

【請求項2】 多孔質フィルムがポリオレフィン多孔質フィルムである請求項1に記載の電池用セパレータ。

【請求項3】 正極材と負極材間に請求項1または2に記載の電池用セパレータを挟んだ積層体を作成し、この積層体を電池缶内に挿入した後、電池缶内に有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を注入し、電池缶を封口して電池を完成させるリチウム電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は電池用セパレータ及びリチウム電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】最近、電子機器のコードレス化等に対応するための電池として、高エネルギー密度、高起電力、及び自己放電の少なさからリチウム電池が注目を集めている。このリチウム電池の正極材及び負極材は、通常、電極材本体、すなわち、集電体としての金属箔の表面に活物質を担持して構成している。例えばリチウム電池の正極材としては、アルミニウム箔等に例えればフッ化黒鉛粒子、LiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄、V₂O₅、CuO、Ag₂CrO₄等の金属酸化物粒子、TiS₂、CuS等の硫化物粒子を活物質として付着させたものが知られている。また、負極材としては、銅箔等に金属リチウムの単体粒子や、リチウムとアルミニウム等の金属との合金粒子や、カーボンやグラファイト等のリチウムイオンを吸蔵または吸着する能力を有する材料の粒子や、リチウムイオンをドーピングした導電性高分子材料の粒子を活物質として付着させたものが知られている。また、電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、アセトニトリル、γ-ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の有機溶媒に、LiClO₄、LiPF₆、LiAsF₆等の電解質を溶解した有機系電解液が使用される。

【0003】このような材料から構成されるリチウム電池は、外部短絡、正・負極の誤接続、充電器の故障、及び誤作動等によって正極-負極間に異常電流が流れた場合、これによって電池温度が著しく上昇するため、この電池を組み込んだ装置に熱的なダメージを与える恐れがある。

【0004】そこで、異常電流による電池温度の上昇に際し、正極材と負極材の短絡防止のために組み込んだセパレータの電気抵抗を増大させることにより電池反応を遮断し、温度の過上昇を防止することが行われている。この電池温度の過上昇を防止して安全を確保するためにセパレータの電気抵抗が増大がする特性を一般にシャッ

【0008】また、本発明の他の目的は、電解液の注入工程に要する時間を大きく短縮でき、しかも、高い性能の電池を再現性よく製造できるリチウム電池の製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するためには、本発明の電池用セパレータは多孔質フィルムの微細孔内にエチレンカーボネートを存在させたものである。このような本発明の電池用セパレータでは、微細孔に存在させたエチレンカーボネートが有機溶媒に電解質を溶解してなる有機系電解液に対して良好な親和性を示すため、電池の製造工程における電池缶内へ有機系電解液を注入する工程において、セパレータ表面及び内部の微細孔中に電解液が容易に引き込まれてセパレータ全体に電解液が速やかに浸透していくこととなり、その結果、電解液の注入工程に要する時間を短縮することができる。なお、エチレンカーボネートは常温では固体（融点：39℃）であり、かかる本発明の電池用セパレータにおいてエチレンカーボネートは微細孔内に固体状で存在しており、電池缶内に注入される電解液と接触して電解液中に溶解していく。

【0010】次に、本発明のリチウム電池の製造方法は、正極材と負極材間に前記本発明の電池用セパレータを挟んだ積層体を作成し、この積層体を電池缶内に挿入した後、電池缶内に有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を注入し、電池缶を封口して電池を完成させる。リチウム電池の製造方法である。このような本発明の電池の製造方法では、非水系電解液の注入工程において速やかにセパレータ全体に電解液を浸透させることができるので、電解液の注入工程に要する時間を短縮でき、電池の製造効率を向上させることができる。

【0011】また、電池缶内に電解液が注入されるまでは、セパレータ中のエチレンカーボネートは固体状で存在し、電解液の注入工程において注入される電解液中に溶解することとなる。従来の技術で記載したように、エチレンカーボネートは、リチウム電池の有機系電解液を構成する有機溶媒の一つ（前記例示の有機溶媒のうちエチレンカーボネートのみが常温で固体で、他のものは液体である。従って、通常、エチレンカーボネートをエチレンカーボネート以外の有機溶媒に溶解して使用する。）であるので、これが有機系電解液に溶解しても電池性能を大きく低下させることはない。また、電解液の注入後はエチレンカーボネートが電解液中に溶解して微細孔内は電解液で満たされた状態になるので、従来のような、微細孔の表面をポリマーが被覆していることから、ポリマーの容量によって、電池の容量エネルギー密度が小さくなったり、また、ポリマーがセパレータの溶融による微細孔の閉塞を阻害して安定したSD特性が得られなくなってしまうというような不具合を発生することがない。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の電池用セパレータにおいて使用される多孔質フィルムとしては特にその材質は限定されないが、ポリオレフィン多孔質フィルムを用いるのが好ましく、PE及びPPから選ばれる少なくとも一つを構成材料とする多孔質フィルムを用いるのがより好ましい。PE及びPPから選ばれる少なくとも一つを構成材料とする多孔質フィルムとは、PE単体からなる単層のフィルム、PP単体からなる単層のフィルム、PE 10 及びPPからなる単層のフィルム、及びこれらのフィルムを積層した積層フィルムを含む。なお、PE及びPPからなるフィルムにおいてPEとPPの組成比は任意で、目的とするSD特性等を考慮して適宜決定することができる。

【0013】多孔質フィルムにおける微細孔の孔径は通常0.005～3μm、好ましくは0.01～0.5μmである。この微細孔の孔径はフィルムの表面及び断面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真から測定した値である。

20 【0014】また、多孔質フィルム全体の空孔率は、通常20～80%、好ましくは30～60%である。この空孔率はフィルム体積中の空孔の占める割合であり、フィルムの厚さに面積を乗じたフィルム体積とその重量及び、フィルムを構成する材料の密度から計算した値である。

【0015】また、多孔質フィルムの厚みは通常20～100μm、好ましくは25～50μmである。これは、フィルムの厚みが100μmよりも大きい場合は、セパレータの電気抵抗が大きくなり過ぎ、また、電池内でセパレータの占める体積が大きくなつて電池の容量が小さくなり過ぎて電池性能が低下するおそれがあり、フィルムの厚みが20μmよりも小さい場合は、フィルムの強度が小さくなつて電池作製時にフィルムが破断して作製できなかつたり、電池作製直後に電極のバリや微小異物等によってフィルムが破断して内部短絡を引き起こすおそれがあるためである。

【0016】多孔質フィルムの微細孔内にエチレンカーボネートを存在させる方法としては、例えば、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを混合した溶媒（エチレンカーボネートをジメチルカーボネートに溶解させた溶液）に多孔質フィルムを、浸漬し、減圧下にて微細孔内部にまで溶媒を含浸させた後、溶媒中から多孔質フィルムを取り出し、この取り出した多孔質フィルムを減圧下に放置してジメチルカーボネートを揮発させることにより、微細孔内部にエチレンカーボネートを残存させる方法を挙げることができる。ここで、エチレンカーボネートはジメチルカーボネートの揮発によって固体状で析出する。かかる方法において、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合比を変えることによつて、微細孔内部に析出するエチレンカーボネートの量

を調整することができる。なお、ここでは、エチレンカーボネートを溶解する溶媒としてジメチルカーボネートを用いたが、前記從来技術で例示した電池の有機系電解液を構成する有機溶媒のうち、ジメチルカーボネート以外で常温でエチレンカーボネートを溶解するものを用いることも可能である。

【0017】また、他の方法としては、エチレンカーボネートを融点以上の温度に加熱して溶融させ、この溶融液中に多孔質フィルムを浸漬し、減圧下において微細孔内部にエチレンカーボネートを含浸させた後、多孔質フィルムを室温まで冷却することにより作製する方法がある。ただし、この方法では、エチレンカーボネートの溶融液の温度及び多孔質フィルムの浸漬時間を、微細孔内部へのエチレンカーボネートの溶融液の含浸によって、多孔質フィルムが軟化または溶融して微細孔が閉塞されてしまうことがない温度及び浸漬時間に設定しておくことが必要である。

【0018】多孔質フィルムの微細孔内におけるエチレンカーボネートの存在量は、微細孔の孔径や空孔率によつても異なるが、フィルム単位面積当りの重量で通常 $0.1 \sim 2.0 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは $0.2 \sim 1.5 \text{ mg/cm}^2$ である。

【0019】本発明において、電池缶内に注入する有機系電解液は、電池缶内への注入後にこれにセパレータ中のエチレンカーボネートが溶解することを考慮してその組成を調整しておく。すなわち、電池缶内での目的とする電解液の組成から、セパレータ（多孔質フィルム）の微細孔内に存在させたエチレンカーボネートを差し引いた組成の電解液を調整し、これを電池缶内に注入する。

【0020】なお、リチウム電池の電解液において、エチレンカーボネートは一般に電解液の粘度及び比誘電率等を高めるために配合されるものである。本発明においても、エチレンカーボネートを、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、及びジメトキシエタン等の低粘度溶媒に対して容量比（エチレンカーボネート：低粘度溶媒）で $1:1 \sim 1:3$ 程度の割合で混合し、この混合溶媒中に LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等の電解質を溶解させた有機系電解液が好適に使用される。もちろん、エチレンカーボネートを含まない有機系電解液を使用することも可能である。

【0021】以上のように、本発明では電池缶内に注入する有機系電解液を目的とする組成から微細孔内にあるエチレンカーボネートを差し引いた組成にしていることから、比較的低粘度の電解液になる。この点からも、多孔質フィルムの微細孔内に電解液が浸透しやすく、電解液の注入工程に要する時間を短縮できる。

【0022】

【実施例】

多孔質フィルム（セパレータ）への電解液の浸透性評価試験

P Eからなる厚さが概ね $25 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム（微細孔の孔径： $0.01 \times 0.01 \mu\text{m}$ 、空孔率：43%）と、P Pからなる厚さが概ね $25 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム（微細孔の孔径： $0.1 \times 0.1 \mu\text{m}$ 、空孔率：35%）と、P PとP Eの混合物からなる厚さが概ね $25 \mu\text{m}$ の多孔質フィルム（微細孔の孔径： $0.04 \times 0.01 \mu\text{m}$ 、空孔率：45%）を作成した。そして、各多孔質フィルムをそれぞれ $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の正方形に切り取った。エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを容量比（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート）で $1:1$ 、 $1:2$ 、 $1:3$ に混合した三種類の溶媒を調整した。

【0023】前記三種の溶媒毎に、前記正方形に切り取ったP PとP Eの混合物からなるフィルムを溶媒に浸漬し減圧下に約5分放置した後、溶媒から取り出して表面の溶媒をぬぐい取り、次いで室温真空下に5時間放置してジメチルカーボネートを除去する作業を行って、フィルムの微細孔にエチレンカーボネートを析出させた。これによって、微細孔内におけるエチレンカーボネートの存在量（エチレンカーボネートの含有量）の異なる三種のフィルムを得た（実施例1～3）。

【0024】そして、さのようにして作製した微細孔内にエチレンカーボネートを存在させたフィルムを、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを容量比（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート）で $1:2$ に混合した混合溶媒の液面に静かに浮かべ、浮かべてから溶媒に接していない側のフィルム表面に液滴が出現するまでの時間を測定して、電解液の浸透性を評価した。P Eからなる多孔質フィルム、P Pからなる多孔質フィルムについても同様の作業を行って、電解液の浸透性を評価した。但し、フィルムの微細孔にエチレンカーボネートを析出させる作業は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを容量比（エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート）で $1:3$ に混合した溶媒を用いてのみ行った（実施例4、5）。比較例（比各例1～3）

として、前記 $5\text{cm} \times 5\text{cm}$ の正方形に切り取った各多孔質フィルム（P Eからなる多孔質フィルム、P Pからなる多孔質フィルム、P EとP Pの混合物からなる多孔質フィルム）をその微細孔にエチレンカーボネートを析出させることなくそのまま用いて前記と同様の電解液の浸透性評価試験を行った。

【0025】これらの結果を表1に示す。

【表1】

	PP/PE	EC含浸前の孔径 [※] (μm)	EC含浸前の空孔率 (%)	EC含浸に用いた溶媒の混合比 (EC : DMC) <容量比>	EC含浸量 (mg/cm ²)	EC/DMC 混合溶媒 含浸性 評価結果 (秒)	注液完了後 1時間での 内部抵抗 (mΩ)
実施例 1	6/4	0.04×0.01	45	1:1	1.2	20	65
実施例 2	6/4	0.04×0.01	45	1:2	0.79	19	67
実施例 3	6/4	0.04×0.01	45	1:3	0.41	19	68
実施例 4	0/10	0.1×0.1	43	1:3	0.43	16	68
実施例 5	10/0	0.1×0.1	35	1:3	0.35	31	72
比較例 1	6/4	0.04×0.01	45	—	—	35	130
比較例 2	0/10	0.1×0.1	43	—	—	22	125
比較例 3	10/0	0.1×0.1	35	—	—	48	150

EC : エチレンカーボネート DMC : ジメチルカーボネート

[※]表面SEM写真により測定

【0026】表1から分かるように、PEからなる多孔質フィルム、PPからなる多孔質フィルム、PEとPPの混合物からなる多孔質フィルムのいずれにおいても、微細孔内にエチレンカーボネートを存在させると、フィルム全体への電解液の浸透性が大きく改善されることを確認した。

【0027】電池作製及び電池の評価試験

正極活物質としてコバルト酸リチウム、導電助材として炭素粉末および結着材としてフッ素樹脂をN-メチル-2-ヒドロキシド(NMP)に加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ25μmの帯状のアルミ箔上に塗布したのち、100℃で乾燥し、NMPを除去し、ロールプレスにて圧着し正極を作製した。負極活物質として黒鉛、結着材としてフッ素樹脂粉末をNMPに加えてスラリーを調製し、このスラリーを厚さ20μmの帯状の銅箔上に塗布したのち、100℃で乾燥し、NMPを除去し、ロールスプレスにて圧着し、負極を作製した。セパレータは実施例1～5と同様にして、幅58mmの帯状のEC含浸セパレータを作製した。また、幅58mmの帯状の比較例1～3と同じセパレータを準備した。正極および負極を切断し、リード体を溶接してセパレータを介して重なるように捲回し、渦巻状の素電池を作製した。この素電池を外径18mmの電池缶に挿入し、正極と負極のリード体を電池缶に溶接した。ついで、ECとエチルメチルカーボネート(EMC)との混合溶媒に六フッ化リチウムを溶解して電解液を調製した。この際セパレータに含浸したECとEMCの混合比が容量比で1:2および六フッ化リチウムの濃度が1.

0mol/lとなるように各実施例および比較例毎に調製した。この電解液を、大気圧下で上記の素電池を挿入した電池缶に4ml注入し、速やかに封口して電池を作製した。電池液注入完了から1時間後に、この電池の内部抵抗を周波数10kHzの交流にて測定した。結果を表1に記す。ECを含浸したセパレータを用いた電池の方がセパレータ全体に電解液が浸透しているので、1時間後の内部抵抗が低くなっていることが分かる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の電池用セパレータによれば、多孔質フィルムの微細孔内にエチレンカーボネートを存在させてなるものとしたことにより、有機系電解液がセパレータ全体に速やかに浸透していくこととなり、その結果、電池製造における電解液の注入工程に要する時間を短縮することができる。

【0029】また、本発明のリチウム電池の製造方法によれば、正極材と負極材間に前記本発明の電池用セパレータを挟んだ積層体を作成し、この積層体を電池缶内に挿入した後、電池缶内に有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を注入し、電池缶を封口して電池を完成させるようしたことにより、電解液の注入工程に要する時間を短縮でき、電池の製造効率を向上させることができる。また、最終的に得られるリチウム電池は、その電解液中には電池の性能を低下させるような物質が溶解しておらず、また、セパレータの微細孔内が電解液のみによって満たされることとなるので、大きな容量エネルギー密度で、安定したSD特性が得られるリチウム電池を再現性よく製造することができる。